

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 65/06

C 07 c, 39/06

C 08 f, 45/58

6

DEUTSCHES PATENTAMT



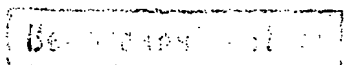
(52)

Deutsche Kl.:

12 q, 29/03

12 q, 14/04

39 b4, 45/58



(10)

(11)

Offenlegungsschrift 2052412

(21)

Aktenzeichen: P 20 52 412.3

(22)

Anmeldetag: 26. Oktober 1970

(43)

Offenlegungstag: 29. April 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

27. Oktober 1969

3. November 1969

3. November 1969

(33)

Land:

V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen:

869905

873618

873653

(54)

Bezeichnung:

Aromatische Nickelverbindungen

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

International Nickel Ltd., London

Vertreter:

Sauerland, H., Dipl.-Ing.; König, R., Dr.-Ing.;
 Bergen, K., Dipl.-Ing.; Patentanwälte, 4000 Düsseldorf

(72)

Als Erfinder benannt:

Ward, Laird Gordon Lindsay, Suffern, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2052412

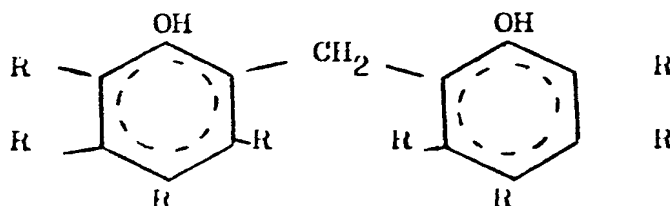
Dipl.-Ing. H. Sauerland · Dr.-Ing. R. König

Dipl.-Ing. Bergen
Patentanwälte · 4000 Düsseldorf · Cecilienallee 76 · Telefon 432732Unsere Akte: 26 222
=====23. Oktober 1970
III/Ro.International Nickel Limited, Thames House, Millbank,
=====London, S. W. 1, Großbritannien
====="Aromatische Nickelverbindungen"

Zahlreiche Kunststoffe werden durch anhaltende Bewitterung im Freien abgebaut. Dieser Abbau ist wesentlich auf die Bestrahlung mit Licht, insbesondere mit dem ultravioletten Anteil des Lichts, zurückzuführen. Polyvinylchlorid (PVC) ist besonders lichtempfindlich und erleidet einen starken Abbau durch das Bestrahlen mit Licht, der sowohl mit einer Verfärbung als auch mit einer Versprödung verbunden ist.

Die Erfindung basiert auf der Feststellung, daß bestimmte organische Verbindungen, die in ihrer Struktur eine -O-Ni-O-Bindung enthalten, wirksam zur Stabilisierung von Polymeren gegen Abbau durch Licht sind. Erfindungsgemäß werden diese Verbindungen durch ein Verfahren hergestellt, das die folgenden Verfahrensstufen umfaßt:

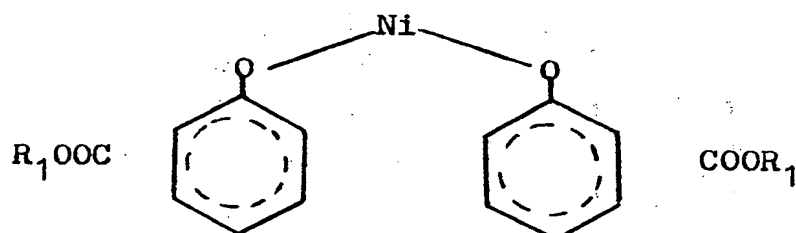
- (a) Umsetzen eines Salicylsäureesters $C_6H_4(OH)(COOR_1)$, eines Methylen-bis-phenols der Formel



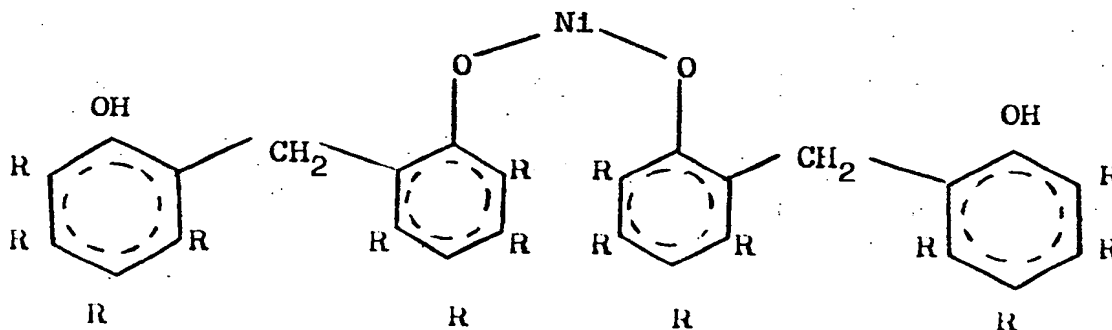
oder von Methylen-bis-salicylsäure mit einem Alkoxyd eines Metalls der Gruppe Ia des Periodensystems im nicht wäßrigen Medium;

- (b) Umsetzen des in Stufe (a) erhaltenen Produkts mit einem Nickelhalogenid, das in Form eines wasserfreien organischen Komplexes vorliegt, und
- (c) Ausfällen des erhaltenen Nickelderivats.

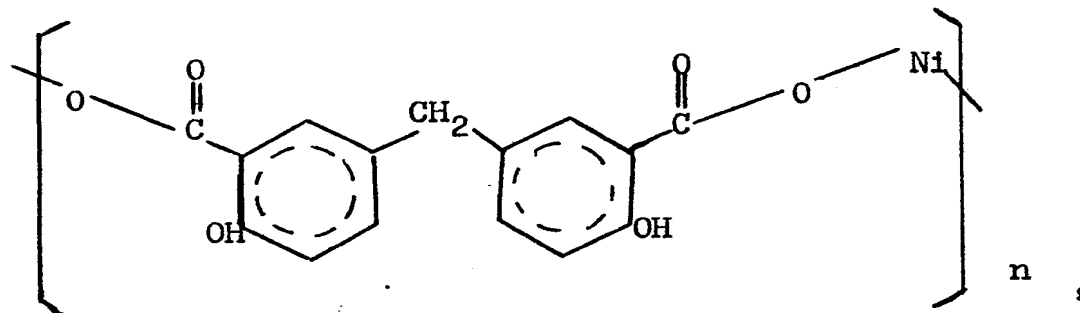
Gegenstand der Erfindung sind außerdem die in dieser Weise hergestellten Nickelverbindungen, die neue Verbindungen darstellen. Wenn als Ausgangsmaterial ein Salicylsäure-ester verwendet wird, besitzt das Produkt folgende Formel:



Bei Verwendung von Methylen-bis-phenolen fällt als Produkt folgende Verbindung an:



und die aus Methylen-bis-salicylsäure erhaltenen Produkte besitzen folgende Formel:

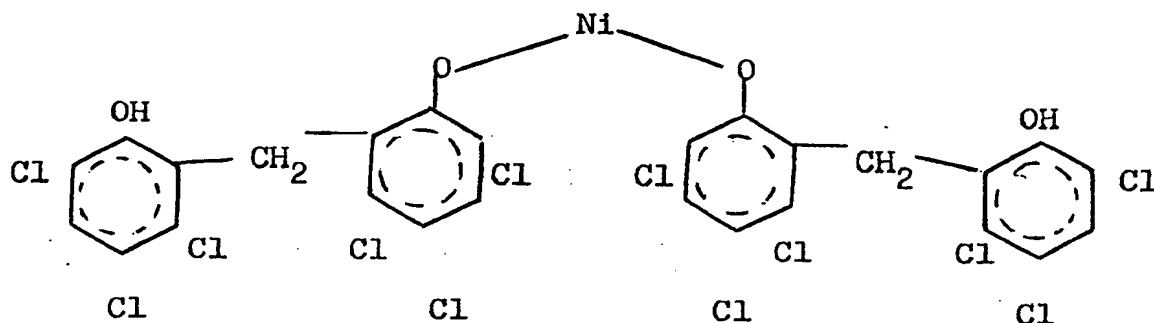


worin n eine ganze Zahl von 2 bis 10 bedeutet.

Sowohl in den Ausgangsmaterialien als auch in den Reaktionsprodukten können die Gruppen R Wasserstoffatome, Halogenatome, Alkyl-, substituierte Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylgruppen und R₁ Alkyl-, wie Methyl-, substituierte Alkyl-, wie 2-Äthylhexyl-, Aryl-, wie Phenyl-, Alkaryl-, wie Octylphenylgruppen, Aralkyl-Gruppen, wie Phenyläthylgruppen, cycloaliphatische Gruppen, beispielsweise Cyclohexylgruppen oder alkyl- oder arylsubstituierte cycloaliphatische Gruppen, wie Methylcyclohexylgruppen, sein.

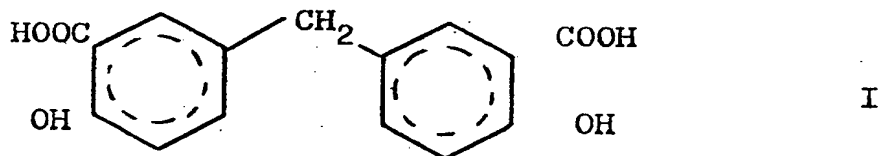
Bevorzugte Beispiele für Nickelderivate von Salicylsäureestern sind Nickel-2-methylcarboxyphenoxyd, das aus dem Methylester hergestellt ist, und die entsprechenden Verbindungen, die aus n-Octylsalicylat, 2-Äthylhexylsalicylat und Octylphenylsalicylat erhalten werden.

Ein bevorzugtes Beispiel für ein Methylen-bis-phenol-Derivat ist Nickelhexachlorophenat (Nickel(2,2'-Methylen-bis(3,4,6-trichlorphenolat))) der Formel

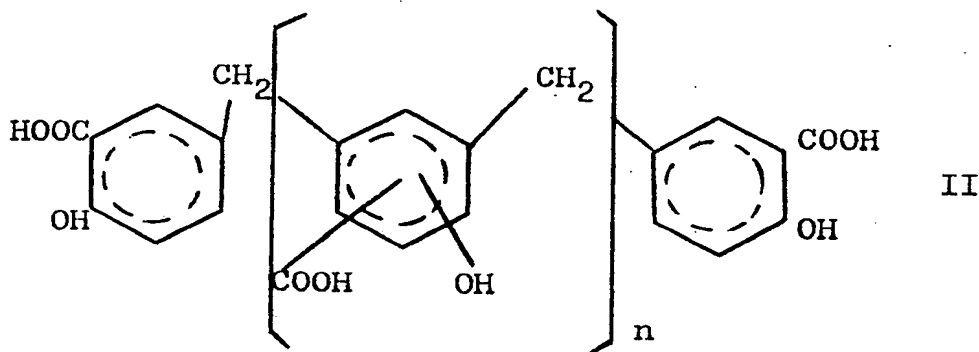


das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Hexachlorophen hergestellt werden kann.

Methylen-bis-salicylsäure (MBS) ist im Handel als bräunlich gefärbtes Pulver erhältlich, das bei 228 bis 240°C schmilzt und ein Gemisch aus etwa 55 bis 60% des 5,5'-Isomeren der Struktur



mit dem restlichen Anteil aus im wesentlichen niedermolekularen Polymeren der Formel



darstellt, worin n eine ganze Zahl von nicht mehr als 10

bedeutet. Diese Substanz ist ein geeignetes Ausgangsmaterial, das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anstelle von reiner Methylen-bis-salicylsäure verwendet werden kann und das zu einem Produkt führt, das außerdem einen bestimmten Anteil des Nickelderivats des Polymeren II enthält.

Damit die gewünschten Nickelderivate als Reaktionsprodukte anfallen, ist es wesentlich, das erfindungsgemäße Verfahren in Anwesenheit von Wasser durchzuführen. Vorteilhafterweise dient als Reaktionsmedium ein Alkohol; ein Teil dieses Alkohols wird außerdem benutzt, um durch Reaktion mit dem Metall der Gruppe Ia das Alkoxyd zu bilden. Dieses Metall ist vorzugsweise Natrium, Kalium oder Lithium, während Rubidium und Cäsium wegen ihrer hohen Reaktivität und außerdem deswegen weniger geeignet sind, weil Rubidiumchlorid eine geringe Löslichkeit in Alkoholen besitzt und daher die Endprodukte verunreinigt, und weil Cäsiumchlorid hygroskopisch ist.

Vorteilhafterweise dient als Alkohol, der sowohl als Reaktionspartner als auch als Lösungsmittel verwendet wird, ein Alkohol mit weniger als 4 Kohlenstoffatomen; obwohl tert-Butanol nicht als Reaktionspartner verwendet werden kann, wenn als Metall Lithium oder Natrium vorliegt, da es unter normalen Bedingungen nicht mit diesen Metallen reagiert. Zwar können Alkoxyde von Alkoholen mit bis 12 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden, durch die höhere Viskosität von Alkoholen mit mehr als 4 Kohlenstoffatomen wird jedoch die Reaktion verlangsamt, so daß diese Alkohole als Lösungsmittel weniger geeignet sind.

Andere verwendbare Lösungsmittel sind Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan und Dimethylformamid.

Der in Stufe (b) verwendete Nickelhalogenid-Komplex ist vorteilhaft ein Komplex von Nickelchlorid, -bromid oder -jodid mit Äthylenglykoldimethyläther (EGDE), d.h., ein Nickelhalogenid-dimethoxyäthanat. Diese Komplexverbindung kann durch Umsetzen des hydratisierten Nickelhalogenids mit peroxydfreiem Äthylenglykoldimethyläther hergestellt werden und ist löslich in Alkoholen sowie in Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan und Dimethylformamid.

In einer anderen Ausführung kann der Nickelhalogenid-Komplex der Stufe (b) eine wasserfreie Lösung von Nickelhalogenid in einem Gemisch aus Äthanol und Äthylformiat sein, die beim Umsetzen von Nickelhalogenid und Triäthylorthoformiat in Äthanol anfällt.

Um zu gewährleisten, daß die als Nebenprodukte anfallenden Alkalimetallhalogenide in Lösung bleiben, und um das Endprodukt nicht zu verunreinigen, muß die Kombination von Alkoxyd, Nickelhalogenid und Reaktionsmedium sorgfältig ausgewählt werden. Wenn daher als Lösungsmittel Alkohole verwendet werden, sollte die Bildung der unlöslichen oder wenig löslichen Salze Lithiumfluorid, Natriumfluorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Kaliumfluorid, Kaliumbromid und Cäsiumfluorid vermieden werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden der Salicylsäureester, die Methylen-bis-salicylsäure oder Methylen-bis-phenol zuerst mit einer ausreichenden Menge des Alkoxyds umgesetzt, um ein Derivat eines Metalls der Gruppe Ia zu bilden. Bei Verwendung von Methylen-bis-salicylsäure verdrängt das Metall den dissoziierbaren Wasserstoff der Carbonsäuregruppen, bei Verwendung der anderen Einsatzmaterialien werden jedoch die phenolischen Wasserstoffatome verdrängt.

Die Derivate von Metallen der Gruppe Ia reagieren danach mit dem Nickelhalogenid-Komplex unter Ausbildung von -O-Ni-O-Bindungen zwischen den organischen Resten. Bei Methylen-bis-salicylat-Resten findet diese Verknüpfung an beiden Enden unter Bildung einer Polymerkette der oben gezeigten Formel statt.

Das Reaktionsgemisch wird dann durch Verdampfen von Lösungsmittel konzentriert und abgekühlt, um das als Reaktionsprodukt anfallende Nickelderivat auszufällen. Dieses Produkt kann abfiltriert, zum Entfernen von Verunreinigungen und alkohollöslichen Nebenprodukten in wasserfreiem Alkohol gewaschen und wasserfrei, beispielsweise unter trockenem Stickstoff oder im Vacuum getrocknet werden, um eine Verunreinigung mit Wasser zu vermeiden.

Die erfindungsgemäßen Nickelderivate sind als Lichtstabilisatoren für Vinylpolymere, beispielsweise Polyvinylchlorid, oder Polyolefine, wie Polyäthylen oder Polypropylen geeignet.

Im allgemeinen sind für eine wesentliche Stabilisierung mindestens 0,25 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Polymeren erforderlich. Ein Zusatz von etwa 1 Gewichtsteil pro 100 Gewichtsteile des Polymeren ist im allgemeinen sehr zufriedenstellend. Die Erfindung umfaßt Polymermassen, die bis zu 10 Teile des Nickelderivats pro 100 Teile des Polymeren enthalten.

Für die nachstehend angegebenen Beispiele wurden das verwendete Nickelbromid-dimethoxyäthanat und Nickelchlorid-dimethoxyäthanat in folgender Weise hergestellt:

Beispiel 1

Herstellung von Nickelbromid-dimethoxyäthanat (Nickelbromid-EGDE-Komplex)

3,5 ltr. peroxydfreier Äthylenglykoldimethyläther (Monoglyme) und 600 g (2,36 Mol) Nickelbromid-dihydrat wurden kräftig gerührt und in einem 5 ltr.-Morton-Rundkolben mit angeflanschem Hals während 30 Stunden kräftig gerührt und auf Rückflußtemperatur (80°C) erhitzt. Der Ansatz wurde mit einem geeigneten Rührer, 2 Soxhlet-Extraktoren und entsprechenden Kondensatoren versehen; während des Rückflusses war es erforderlich, die Trockenrohre mit frischem Trockenmittel (CaH_2) zu beschicken. Die Dehydratisierung wurde durch periodisch vorgenommene Karl-Fischer-Titrationsen verfolgt. Als eine Titration einen Wassergehalt von weniger als 0,04 mg/ml Lösungsmittel anzeigte, wurde der lachsrosa und körnige Nickelbromidkomplex unter Stickstoff abfiltriert und mit intermittierendem Anlegen von Vacuum unter Stickstoff getrocknet. Die Ausbeute von 740 g, 2,4 Mol war quantitativ. Die für $\text{NiBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, die empirische Formel für Nickelbromid-dimethoxyäthanat, berechneten Analysenwerte betrugen: 15,5% Kohlenstoff, 3,27% Wasserstoff, 51,78% Brom, 19,02% Nickel, Rest Sauerstoff. Die tatsächlich festgestellten Analysenwerte betrugen: 15,78% Kohlenstoff, 3,26% Wasserstoff, 51,97% Brom, 19,25% Nickel, Rest Sauerstoff.

Beispiel 2

Herstellung von Nickelchlorid-dimethoxyäthanat (Nickelchlorid-EGDE-Komplex)

Ein Liter peroxydfreier Äthylenglykol-dimethyläther, 331 g

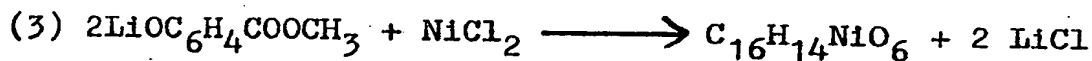
(2,0 Mol) pulverisiertes Nickelchlorid-dihydrat und 651 g (4,4 Mol) Triäthylorthoformiat als Dehydratisierungsmittel wurden in einem 3 l-Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler und einem mechanischen Rührer versehen war, während 2 Stunden unter Stickstoff bei Rückflußtemperatur kräftig gerührt. In dieser Verfahrensstufe zeigte die Karl-Fischer-Titration der oben stehenden grünen Flüssigkeit einen Wassergehalt von weniger als 0,04 mg/ml Lösungsmittel an. Die nach der vollständigen Reaktion erhaltene Aufschlämmung wurde abgekühlt und die orangefarbenen körnigen Feststoffe unter Stickstoff gewonnen, nacheinander mit wasserfreien Monoglyme, danach mit Pentan gewaschen und in einer Stickstoffatmosphäre bei 26°C und einem Druck von 20 cm Hg getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ. Die berechneten Analysenwerte für $C_4H_{10}Cl_2O_2Ni$, die empirische Formel für Nickelchlorid-dimethoxyäthanat, waren folgende: 21,8% Kohlenstoff, 4,59% Wasserstoff, 32,27% Chlor, 26,72% Nickel, Rest Sauerstoff. Die gefundenen Analysenwerte waren: 21,59% Kohlenstoff, 4,72% Wasserstoff, 31,98% Chlor, 26,54% Nickel, Rest Sauerstoff (aus der Differenz).

Beispiel 3

Herstellung von wasserfreiem Nickel-2-methylcarboxyphenoxyd

6,9 g bzw. 1 Grammatom Lithium wurde in einen Kolben gegeben, der 800 ml absolutes Methanol in einer Stickstoffatmosphäre enthielt, wobei eine Lösung von Lithiummethoxyd erhalten wurde. Danach wurden 155 g (1,02 Mol) Methylsalicylat zu der Lösung von Lithiummethoxyd zugesetzt. Das Gemisch hatte dann eine Temperatur von etwa 40°C. Zu diesem Gemisch wurden 110 g des Nickelchlorid-

EGDE-Komplexes (0,5 Mol) in 200 ml Methanol zugegeben. Die erhaltene grüne Aufschlammung wurde abfiltriert, um das als Niederschlag erhaltene Produkt abzutrennen (157 g, Schmelzpunkt 226 - 227°C). Das Produkt wurde dann zweimal mit je 200 ml Methanol und zweimal mit je 200 ml Pentan gewaschen und danach während 4 Stunden bei 110°C in Vacuum getrocknet. Die berechneten Analysenwerte für $C_{16}H_{14}NiO_6$, die empirische Formel für wasserfreies Nickel-2-carbomethoxyphenoxyd, waren folgende: 53,23% Kohlenstoff, 3,91% Wasserstoff, 16,26% Nickel, 26,59% Sauerstoff. Die tatsächlich erhaltenen Analysenwerte des Niederschlages waren: 48,25% Kohlenstoff, 4,80% Wasserstoff und 18,65% Nickel, Rest Sauerstoff (aus der Differenz). Es wird angenommen, daß folgende Reaktionen stattfinden:



Es hat sich gezeigt, daß wasserfreies Nickel-2-methylcarboxyphenoxyd unlöslich in Wasser, Hexan, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril, Trichloräthylen und Äther ist. Es war leicht löslich in Methanol und löslich in Dimethylsulfoxyd, Aceton, Tetrahydrofuran und Nitromethan, nachdem es längere Zeit in diesen Lösungsmitteln gekocht worden war.

Das als Nebenprodukt angefallene Lithiumchlorid besitzt eine ausreichende Löslichkeit in Methanol, um die ziemlich vollständige Entfernung dieses Salzes in gelöster Form zu ermöglichen.

Wasserfreies Nickel-2-methylcarboxyphenoxyd sowie andere Nickelderivate von Salicylsäureestern können ebenfalls aus mit Monoglym komplex gebundenem Nickelbromid hergestellt werden. In diesem Fall zeigt das Nebenprodukt Lithiumbromid hohe Löslichkeit in dem als Reaktionsmedium verwendeten Lösungsmittel Methanol, so daß die Verunreinigung mit Lithiumsalzen gering gehalten wird.

Beispiel 4

Herstellung von Nickelhexachlorophenat
(Nickel-di-(2,2')-methylen-3,4,6-trichlorphenol-3',4',6'-trichlorphenolat. $6\text{CH}_3\text{OH}$)

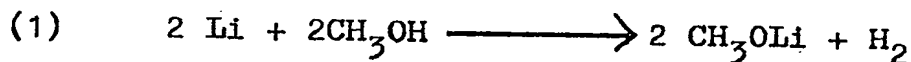
8 g bzw. 1,2 Grammatom Lithium wurden zur Herstellung einer Lösung von Lithiummethoxyd in einen Kolben gegeben, der 1.500 ml absolutes Methanol unter Stickstoffatmosphäre enthielt. Die Lösung von Lithiummethoxyd wurde bei 65°C gerückflußt, und es wurden während dieses Vorgangs 488 g (1,2 Mol) Hexachlorophen zugesetzt. Das Gemisch wurde während 0,5 Stunden bei 65°C gerückflußt und danach eine Lösung von 186 g (0,6 Mol) des wasserfreien Nickelbromid-EGDE-Komplexes in 600 ml Methanol zugesetzt.

Das heiße gelb-grüne Reaktionsgemisch von 55°C wurde dann auf ein Volumen von etwa 1,5 l eingeengt und danach durch Eintauchen des Kolbens in ein Eis-Salz-Gemisch abgekühlt. Das erhaltene hellgrüne, feinkristalline Produkt, das ausgefällt worden war, wurde abfiltriert, zweimal mit kaltem (25°C), wasserfreiem Methanol gewaschen und in einem langsamen Strom trockenen Stickstoffs getrocknet.

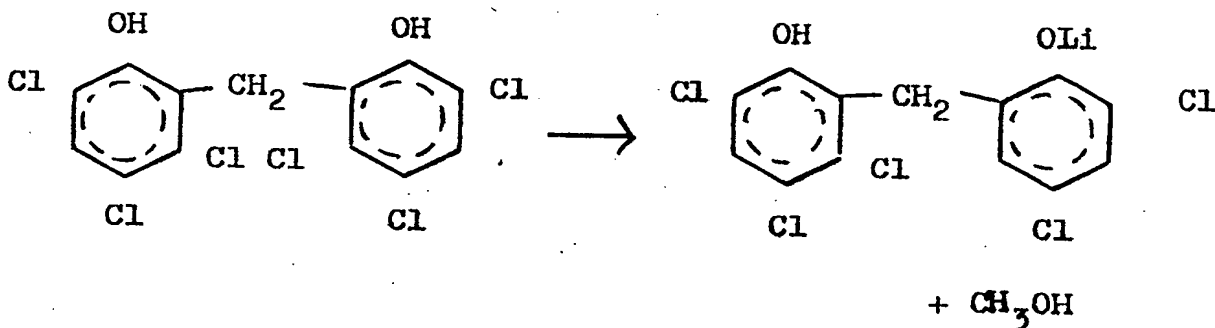
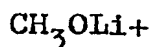
Das erhaltene Produkt und zwei weitere Anteile von Kristallen, die aus der Mutterlauge anfielen, wogen insge-

samt 466 g (73% der theoretischen Ausbeute, bezogen auf $C_{32}H_{34}Cl_{12}NiO_{10}$). Der Schmelzpunkt der Verbindung betrug 115 bis 118°C (wenn die Probe bei 105°C eingelegt wurde). Bei der Schmelztemperatur zersetzte sich die Verbindung.

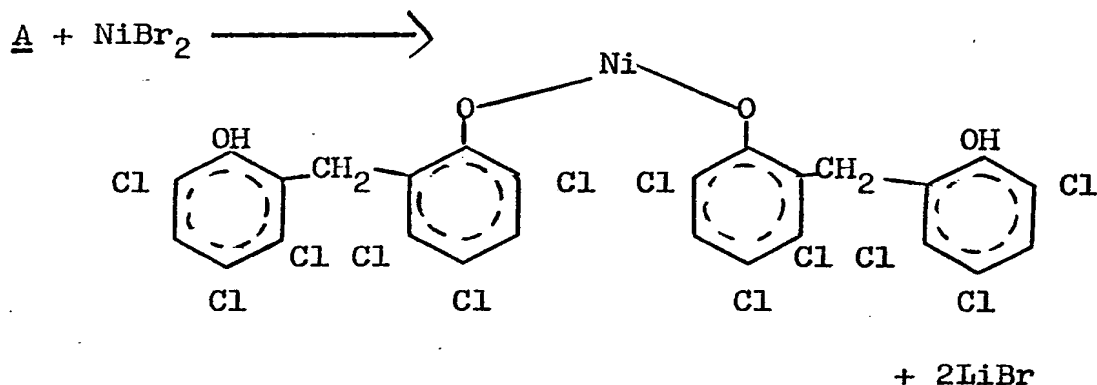
Die berechneten Analysenwerte für $C_{32}H_{34}Cl_{12}NiO_{10}$, die empirische Formel für Nickelhexachlorophenat.6CH₃OH, waren folgende: 36,16% Kohlenstoff, 3,22% Wasserstoff, 40,03% Chlor, 5,52% Nickel. Der berechnete Gewichtsverlust nach dem Entfernen von 6 Äquivalenten Methanol betrug 18,43%. Der beobachtete Verlust nach dem Trocknen der Verbindung während 4 Stunden bei 110°C im Vacuum betrug 18,09%. Die berechneten Analysenwerte für den Rückstand nach dem Entfernen des Methanols betrugen: 35,87% Kohlenstoff, 1,16% Wasserstoff, 48,87% Chlor, 6,74% Nickel. Die tatsächlich festgestellten Analysenwerte des Rückstandes betrugen: 36,07% Kohlenstoff, 1,20% Wasserstoff, 48,26% Chlor, 6,78% Nickel. Der Rückstand hatte einen Schmelzpunkt von 163°C und zersetzte sich bei dieser Temperatur. Es ist anzunehmen, daß bei der beschriebenen Herstellung folgende Reaktionen stattfinden:



(2)



(3)



(4) Nickel-hexachlorophenat + $6\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow$ Nickel-hexachlorophenat . $6\text{CH}_3\text{OH}$

Hexamethanol-nickelhexachlorophenat kann außerdem aus dem Äthylenglykol-dimethyläther-Komplex von Nickelchlorid hergestellt werden. Das Bromid ist jedoch zu bevorzugen, weil das Nebenprodukt, Lithiumbromid, eine höhere Löslichkeit in dem als Reaktionsmedium verwendeten Lösungsmittel Methanol zeigt und daher die Verunreinigung des Produkts mit Lithiumsalzen gering gehalten wird.

Beispiel 5

Herstellung von Nickel-methylen-bis-salicylat

1,5 l einer Lösung von Lithiummethoxyd in Methanol wurden aus 3,5 g bzw. 0,5 Grammatom Lithium und Methanol hergestellt. Zu dieser Lösung wurde eine methanolische Lösung (300 ml) handelsüblicher Methylen-bis-salicylsäure (50 g, 1,174 Mol, angenommenes Molekulargewicht 288) zugegeben. Die Temperatur der Lösung während der stattfindenden Reaktion überschritt 40°C nicht; die rote Lösung wurde

auf 250 ml konzentriert und mit 500 ml wasserfreiem peroxylfreiem Tetrahydrofuran verdünnt. Der weiße Niederschlag (55 g) des Polylithiumsalzes von Methylen-bis-salicylsäure wurde isoliert, mit wasserfreiem Tetrahydrofuran gewaschen und in Stickstoff bei 23°C und 20 mm Hg getrocknet.

Das Nickelderivat wurde dann aus dem isolierten Lithiumsalz von Methylen-bis-salicylsäure (MBS) durch eine Umsetzung gebildet, bei der MBS, Li^+ und Ni^{++} in Anteilen von 1 : 3 : 2,2 vorlagen. 82,5 g (0,376 Mol) des wasserfreien Nickelchlorid-EGDE-Komplexes in 200 ml wasserfreiem Methanol wurden zu einer kräftig gerührten Lösung (500 ml) von 55 g Lithium-methylen-bis-salicylat in wasserfreiem Methanol gegeben. Die grüne Aufschlammung wurde während einer Stunde auf Rückflußtemperatur erhitzt und danach abgekühlt. Der Niederschlag (99 g) wurde bei 23°C gewonnen, zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen, um Lithiumchlorid zu entfernen und danach in Stickstoff bei 23°C und einem Druck von 20 mm Hg getrocknet. Der Niederschlag, der 14,18% Nickel enthielt, verlor durch weiteres Trocknen während einer Minute bei 110°C im Vacuum etwa 30% eines flüchtigen Bestandteils (Methanol). Dies entspricht dem Verlust von etwa 6 in der Kristallstruktur vorliegenden Molekülen Methanol. Der Rückstand enthielt 23,25% Nickel.

Das in beschriebener Weise hergestellte methanolsolvatisierte Nickel-methylen-bis-salicylat war unlöslich in Hexan, Dichlormethan, Nitromethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Trichloräthylen, Äther und Aceton. Es war sehr schwach löslich in Methanol und in Dimethylsulfoxyd nach länger dauerndem Sieden in diesen Lösungsmitteln. Das als Neben-

produkt entstandene Lithiumchlorid zeigt geeignete Löslichkeit in Methanol, um die ziemlich vollständige Entfernung dieses Salzes in Form einer Lösung zu ermöglichen.

Nickel-methylen-bis-salicylat kann außerdem aus mit EGDE komplex gebundenem Nickelbromid hergestellt werden.

Die Produkte der Beispiele 3, 4 und 5 wurden danach auf ihre Eigenschaften als Lichtstabilisatoren geprüft, indem sie in Proben von Polyvinylchlorid (PVC) - Folien eingearbeitet wurden, die danach mit nicht inhibierten Proben verglichen wurden.

Drei PVC-Folienproben, die eine der Verbindungen Nickel-2-methylcarboxyphenoxyd (Verbindung 3), Nickel-hexachlorophenat (Verbindung 4) und Methylen-bis-salicylat (Verbindung 5) enthielten, wurden hergestellt, indem ein Gewichtsteil der betreffenden Verbindung in einem Trockenmischkopf des Brabender Plastograph-Sigmamischers zu 100 Gewichtsteilen PVC-Pulver gegeben wurde. Das Gemisch wurde auf 110°C erhitzt, 50 Teile Dioctylphthalat als Weichmacher zugesetzt und weiter auf 127°C erhitzt. Danach wurden zwei Teile eines Glycerids als Gleitmittel (Glycolube RP) zugesetzt.

Der Ansatz wurde weitere 10 Minuten bei 127°C bis 138°C trocken gemischt und danach abgekühlt. Das Mischpulver wurde dann in den Fülltrichter eines Extruders überführt und der Extruderschnecke zugeleitet. Das Strangpressen wurde bei einer Temperatur von 149°C durchgeführt, wobei eine 5,1 cm breite und 0,025 cm dicke Folie extrudiert wurde. Die Folie wurde in Längen von etwa 24 cm zerschnitten, die unter leichtem Zug in geeignete Halter

eingespannt wurden, so daß 21,5 cm für die Bewitterung freilagen. Folienhalter wurden mit PVC-Folienproben, welche die erfindungsgemäßen stabilisierenden Nickelverbindungen enthielten und mit nicht inhibierten PVC-Folienproben (Blindproben) versehen. Die PVC-Folienproben wurden beschleunigten Bewitterungsbedingungen ausgesetzt, die simulierten Sonnenschein (Belichtung mit Kohlelichtbogen) und Regen (Besprühen mit Wasser) umfaßten. Die Bewitterung wurde in einer Prüfvorrichtung (Sunshine-Kohlelichtbogen-Weather-ometer) durchgeführt. Die Dauer der Zyklen beim beschleunigten Bewittern umfaßte 102 Minuten simulierten Sonnenschein, anschließend 18 Minuten simulierten Sonnenschein und Regen.

Folienprobe	Zeit bis zum Versagen (Std.)	Art des Versagens
Verbindung 3	980	Versprödung
Verbindung 4	908	Versprödung, keine Verfärbung
Verbindung 5	800	Versprödung, Verfärbung
Blindprobe A	230	Versprödung, Schwarzfärbung
Blindprobe B	234	" "
Blindprobe C	270	" "
Blindprobe D	229	" "

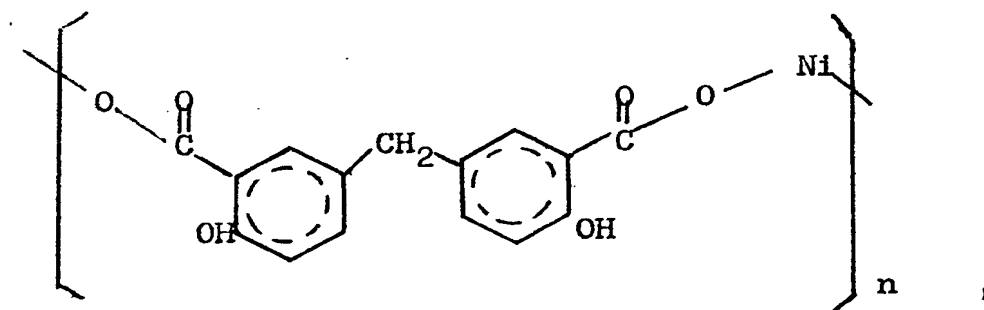
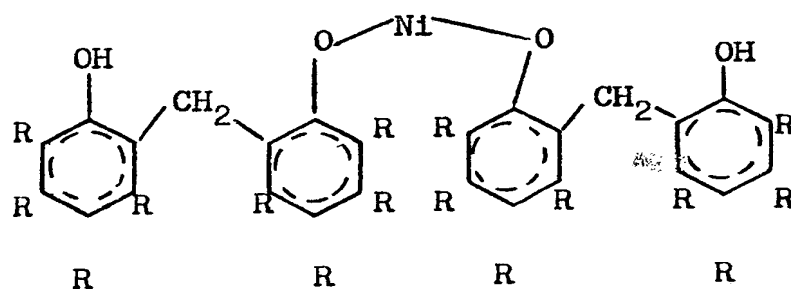
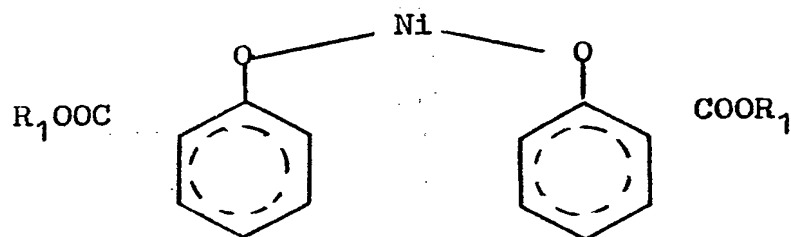
Es ist ersichtlich, daß die nichtinhibierten Proben übereinstimmend nach weniger als 300 Stunden versagten, im Gegensatz zu den stabilisierten Proben, deren Minimaldauer bis zum Versagen 800 Stunden betrug.

International Nickel Limited, Thames House, Millbank,

London, S. W. 1, Großbritannien

Patentansprüche:

1. Aromatische Nickelverbindung, die -O-Ni-O-Bindungen in der Molekülstruktur aufweist, gekennzeichnet durch eine Struktur einer der Formeln

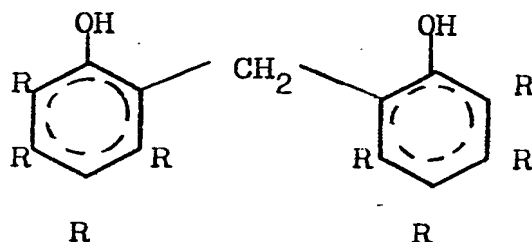


worin R_1 einen Alkyl-, substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkylrest, cycloaliphatischen Rest, alkyl- oder arylsubstituierten cycloaliphatischen Rest bedeutet und für gleiche oder verschiedene Reste steht, R ein Wasserstoffatom, Halogenatom, einen Alkyl-, substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkylrest bedeutet und für gleiche oder verschiedene Reste steht und n eine ganze Zahl von 2 bis 10 darstellt.

2. Nickel-2-methylcarboxyphenoxyd.

3. Nickel-hexachlorophenat.

4. Verfahren zur Herstellung einer aromatischen Nickelverbindung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im nicht-wässrigen Medium ein Salicylsäureester der Formel $C_6H_4(OH)(COOR_1)$, ein Methylen-bis-phenol der Formel

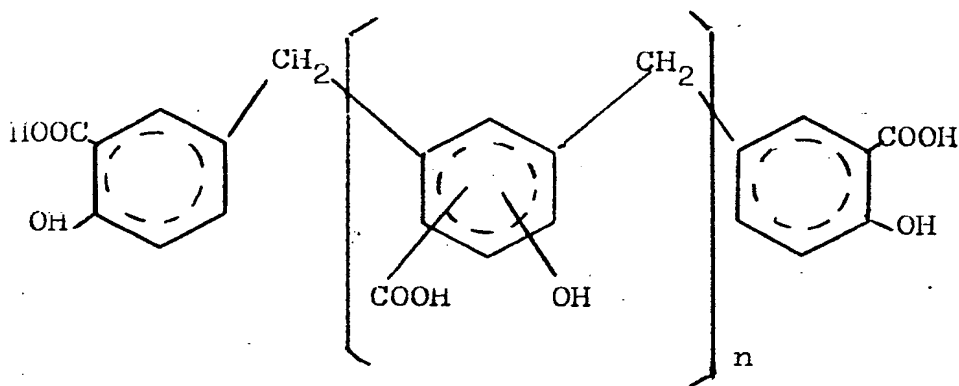


oder Methylen-bis-salicylsäure mit einem Metall der Gruppe Ia des Periodensystems umgesetzt wird und das erhaltene Reaktionsprodukt mit einer wasserfreien organischen Komplexverbindung eines Nickelhalogenids umgesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Nickelderivat aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionsmedium und als Reaktant für das Metall der Gruppe Ia des Periodensystems Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol oder sec.-Butanol verwendet werden.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall der Gruppe Ia Natrium, Kalium oder Lithium dienen.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkoxyd Lithiummethoxyd dient.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Nickelhalo-

genid-Komplexverbindung Nickelhalogenid-dimethoxyäthanat verwendet wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Methylen-bis-salicylsäure in Form eines Gemisches aus Methylen-bis-salicylsäure und niedermolekularen Polymeren der Formel



in der n eine ganze Zahl von nicht mehr als 10 bedeutet, verwendet wird.

11. Verwendung einer Nickelverbindung nach Anspruch 1 bis 3, als Lichtstabilisator für Vinyl- oder Olefinpolymere.
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß 0,25 bis 10 Gewichtsteile des Lichtstabilisators pro 100 Gewichtsteile des Polymeren eingesetzt werden.
13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gewichtsteil des Lichtstabilisators pro 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid eingesetzt wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)